











**Device for indicating the fully charged condition of an electrical accumulator.****Publication number:** EP0161398**Publication date:** 1985-11-21**Inventor:** GUMMELT KLAUS; SCHULZ JURGEN DR; SALAMON KLAUS DR; RABENSTEIN HEINRICH**Applicant:** VARTA BATTERIE (DE)**Classification:****- international:** **G01R31/36; H01M10/48; H01M10/52; H02J7/00; G01R31/36; H01M10/42; H02J7/00; (IPC1-7): G01R31/36; H01M10/52****- European:** G01R31/36T3; G01R31/36V4L; G01R31/36V7; H01M10/48D; H01M10/52; H02J7/00M10D2**Application number:** EP19850101819 19850220**Priority number(s):** DE19843414664 19840418**Also published as:** US4642600 (A1)  
 JP60235374 (A)  
 FI851436 (A)  
 DE3414664 (A1)  
 EP0161398 (B1)

more &gt;&gt;

**Cited documents:** DE2725661  
 DE3018305  
 US3102220  
 GB2042242  
 DE2638899**Report a data error here**

Abstract not available for EP0161398

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 161 398**  
**A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 85101819.2

51

Int. Cl. 4: G 01 R 31/36, H 01 M 10/52

22

Anmeldetag: 20.02.85

30

Priorität: 18.04.84 DE 3414864

71

Anmelder: VARTA Batterie Aktiengesellschaft, Am  
Leineufer 61, D-3000 Hannover 21 (DE)

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.11.85  
Patentblatt 85/47

72

Erfinder: Gummelt, Klaus, Schulstrasse 2A,  
D-3008 Garbsen 1 (DE)  
Erfinder: Schulz, Jürgen, Dr., Am Kreuzstück 19,  
D-6274 Hünstetten 2 (DE)  
Erfinder: Salamon, Klaus, Dr., Am Waldeck 16,  
D-6233 Kelkheim (DE)  
Erfinder: Rabenstein, Heinrich, Rombergstrasse 29,  
D-6000 Frankfurt 80 (DE)

84

Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL  
SE

74

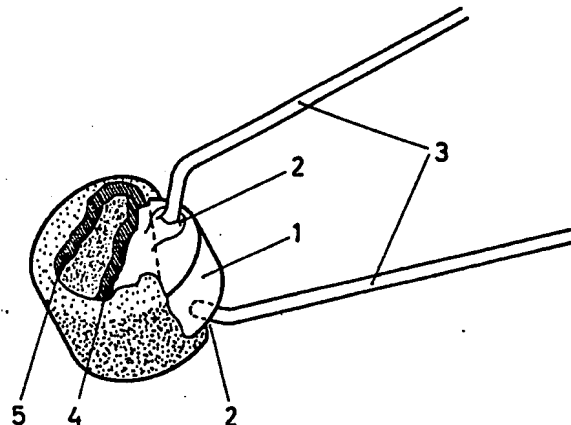
Vertreter: Kaiser, Dieter Ralf, Dipl.-Ing.,  
Gundelhardtstrasse 72, D-6233 Kelkheim/Ts. (DE)

54

Vorrichtung zur Anzeige des Volladezustandes eines elektrischen Akkumulators.

57

Der mit der katalytischen Rekombination der Akkumulatorgase am Ladungsende einhergehende Temperaturanstieg läßt sich in ein für die Ladungskontrolle und -steuerung unmittelbar geeignetes elektrisches Signal umsetzen, wenn man ein temperaturempfindliches elektronisches Bauelement, beispielsweise einen handelsüblichen NTC- oder PTC-Widerstand 1 mit einer PTFE-gebundenen Palladium/Aktivkohlemischung (4) beschichtet. Eine zusätzliche Aktivkohleschicht (5) schützt den Katalysator vor Vergiftung durch von den Akkumulatorgasen mitgeführten Antimonwasserstoff.



**EP 0 161 398 A1**

Vorrichtung zur Anzeige des Volladezustandes eines  
elektrischen Akkumulators

5 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Anzeige des Volladezustandes eines elektrischen Akkumulators, insbesondere Bleiakkumulators, durch Erfassen der Temperatur eines Rekombinationskatalysators.

10 Sowohl eine zu starke als auch eine zu schwache Dosierung der Ladeströme sind für Bleiakkumulatoren lebensdauerschädlich. Bei Starterbatterien wird die Ladung im allgemeinen über die Spannung gesteuert. Diese ist jedoch kein eindeutiges Signal für den Volladezustand, da sie u.a. vom Alterungszustand der Batterie beeinflußt wird.

15 Mit Sicherheit hingegen ist eine Bleibatterie immer dann vollgeladen, wenn an der positiven und negativen Elektrode sich Sauerstoff und Wasserstoff in stöchiometrischem Verhältnis entwickeln. Dieses Ereignis steht dicht bevor, wenn sich an einer wasser- und sauerstoffrekombinierenden katalytischen Vorrichtung eine Erwärmung bemerkbar macht. Man hat daher ein solches  
20 Temperatursignal bereits dazu benutzt, um reglnd in den Ladevorgang einzugreifen.

Nach DE-OS 26 38 899 fehlen einer Bleibatterie zum Zeitpunkt des Beginns der Gasung noch etwa 10% der bis zur Volladung aufzuwendenden Strommenge.  
25 Man ergänzt diese durch einen Nachladestrom, dessen Dauer und Stärke in ein vorwählbares Verhältnis zu den Parametern des ursprünglichen Stromes gesetzt sind, wobei der Temperaturanstieg an einer Rekombinationsvorrichtung als Regelgröße den Umschaltzeitpunkt von der Hauptladephase zur Nachladephase bestimmt.

30 Aus der DE-OS 30 20 606, die eine Datensammeleinrichtung für ein Automobil betrifft, ist es ebenfalls bekannt, daß ein von einem katalytischen Umwandler abgegebenes Temperatursignal neben einem Batteriespannungssignal in eine Steuerschaltung eingegeben wird.

35 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine auf Basis der Gasrekombina-

tion arbeitende Vorrichtung anzugeben, die es gestattet, eine durch Rekombination ausgelöste Wärmetönung ohne größeren Meßaufwand prompt zu erfassen und in ein vom Spannungsregler aufnehmbares Signal umzuwandeln.

5

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Vorrichtung aus einem temperaturempfindlichen elektronischen Bauelement besteht, dessen Oberfläche zumindest teilweise mit Katalysatormaterial beschichtet und den Akkumulatorgasen ausgesetzt ist.

10

Grundsätzlich erfüllt eine ganze Reihe elektronischer Bauelemente den erfindungsgemäßen Zweck. Als Beispiele seien genannt: Temperaturempfindliche Dioden, Transistoren, Thermistoren oder Heißleiter, das sind Halbleiter, deren elektrischer Widerstand in dem Sinne von der Temperatur abhängt, daß sie in heißem Zustande besser leiten, in kaltem Zustande schlechter, die im umgekehrten Sinne wirkenden sog. Kaltleiter, ferner die auf der Basis schlechtleitender Kupfer-Nickel-Legierungen (Konstantan) aufgebauten Thermoelemente oder ein als "Platin 100" bezeichneter Platinwiderstand, der bei 100°C einen definierten Widerstand von 20  $\Omega$  besitzt. Eine Einschränkung des Gebrauchs solcher thermoelektrischer "Sensoren" ist jedoch häufig durch eine chemisch-aggressive Umgebung geboten.

20

Erfindungsgemäß mit besonderem Vorteil einsetzbar ist ein Heißleiter, charakterisiert durch wachsende Elektronendurchlässigkeit bei steigender Temperatur, auch NTC-Leiter (Negative Temperature Coefficient) genannt. Ein alternativ verwendbarer Kaltleiter (PCT) wirkt umgekehrt bei erhöhter Temperatur wie ein elektrischer Widerstand und schaltet demgemäß bei Einsetzen der Rekombinationsreaktion den Ladestrom ab. Dabei ist es besonders vorteilhaft, an den PCT-Leiter eine bestimmte Grundheizung anzulegen, die dafür sorgt, daß der Rekombinationskatalysator stets trocken bleibt und daß er bei Ladeschluß ohne Verzögerung anspringt.

25

30

Die Beschichtung dieser Bauteile mit der katalytisch wirksamen Substanz kann auf mehreren Wegen erfolgen. Jedoch ist stets darauf zu achten, daß zumindest ein sich zwischen den Kontaktstellen erstreckender Oberflächenbereich von metallischleitendem Material, insonderheit dem vorzugsweise

35

verwendeten Palladium-Katalysator freigehalten wird, um die Ausbildung einer Kurzschlußbrücke zu verhindern. Diese Gefahr ist beispielsweise bei einer galvanischen Aufbringung des Edelmetalls gegeben, wenn nämlich die Abscheidung unter Bedingungen geschieht, die eine hohe Keimbildungsrate begünstigen, d.h. hohe Stromdichte, hohe Badkonzentration, hohe Temperatur. In diesem Fall empfiehlt sich eine Maskierung des besagten Flächenbereichs mit einem Lack.

10 Anderen Verfahren der Katalysatoraufbringung geht zweckmäßig eine Beschichtung des Heiß- bzw. Kaltleiters mit einem nichtleitenden Kunststoff voraus.

15 Es ist weiterhin vorteilhaft, die katalysatorhaltige Schicht wiederum mit einer antimonadsorbierenden Schicht abzudecken, um eine frühzeitige Vergiftung des Katalysators durch Aufnahme von Antimon aus dem mit den Akkumulatorgasen unvermeidbar mitgeführten Antimonwasserstoff zu verhindern. Als besonders wirksames Adsorptionsmittel kommt Aktivkohle infrage. Die Aktivkohle kann auch eigentliche Trägersubstanz für den Edelmetallkatalysator  
20 sein. Die zusätzliche Aktivkohleschicht stellt ferner eine Diffusionssperre zur Verhinderung von Explosionen (Zünddurchschlagsperre) dar.

Die erfindungsgemäße Katalysatorbeschichtung eines Heißleiters wird im folgenden anhand zweier Beispiele näher erläutert.

25

#### Beispiel 1

Der Heißleiter wird in einem ersten Schritt durch Tauchung in ein Kunstharz mit einer dünnen Isolierschicht überzogen. Alternativ ist auch die Aufbringung von z.B. PTFE oder PVC in Form eines Sprays möglich.

30

In einem zweiten Schritt wird der Heißleiter in eine Paste getaucht, die durch Anrühren einer Mischung aus 75 g Aktivkohle und 25 g PTFE mit 100 ml H<sub>2</sub>O unter Zugabe von 10 ml einer 5%igen PdCl<sub>2</sub>-Lösung hergestellt wurde. Eine Kontaminierung des Bereichs um die Kontaktstellen herum wird dabei  
35 mieden.

Der dritte Schritt besteht in einer Tauchung des Heißeiters in ein stark reduzierendes Medium, beispielsweise eine Natriumborant-Lösung. Dabei  
5 scheidet sich Pd in sehr feiner Verteilung ab.

Als vierter Schritt folgt gegebenenfalls eine Tauchung des Heißeiters in einen Aktivkohlebrei, der beispielsweise aus 100 g Aktivkohlepulver und 160 ml einer 0,7%igen wässrigen Carboximethylcellulose (Tylose)-Lösung angesetzt ist.  
10 Nach anschließender Trocknung, etw 2 h bei 110°C, ist der erfindungsgemäße Heißeiter gebrauchsfertig.

#### Beispiel 2

15 Der Heißeiter wird gemäß Beispiel 1, Schritt 1, mit einer Kunststoffsicht überzogen.

Separat hiervon wird eine Mischung aus 100 g Aktivkohle, 135 ml Wasser und 11 ml einer 5%igen PdCl<sub>2</sub>-Lösung hergestellt und zur Reduktion des PdCl<sub>2</sub> mit  
20 10 ml einer 30%igen Natronlauge versetzt, in der 0,5 g Natriumborant gelöst sind. In diesen Brei wird der Heißeiter unter Freilassung des Bereichs um die Kontaktstellen eingetaucht und somit das Katalysatormaterial in bereits aktiviertem Zustand aufgetragen. Es folgt eine Trocknung bei 100° C.

#### 25 Beispiel 3

Das katalysatorhaltige Beschichtungsmaterial wird in Form einer Pille auf den kunststoffüberzogenen Heißeiter aufgeklebt.

30 Figur 1 zeigt einen erfindungsgemäß präparierten NTC-Leiter, stark vergrößert.

Figur 2 zeigt einen Verschlußstopfen mit durchgeführtem NTC-Leiter.

35 Eine handelsübliche Ausführungsform des NTC-Leiters ist die eines Flachzylinders von 4 mm Ø und 1,5 mm Höhe, an dessen Ober- und Unterseite die

-6-

- Anschlußdrähte angepetzt sind. Gemäß Figur 1 ist dieser originale und nur mit einem dünnen Kunststoff- oder Lacküberzug bedeckte Heißleiter 1 im ganzen Bereich um die Austrittsstellen 2 der Anschlußdrähte 3 von Katalysatormetall freigehalten, um eine Bildung von Kurzschlußbrücken zu verhindern. Der übrige Teil des Heißleiters trägt erfindungsgemäß eine Kohle/Palladium-Schicht 4, welche wiederum von einer antimonadsorbierenden Aktivkohle-schicht 5 abgedeckt ist.
- 10 Für die richtige Platzierung des erfindungsgemäßen temperaturempfindlichen Bauelements im Akkumulator ist lediglich eine gute Zutrittsmöglichkeit der Ladegase wichtig, wobei jedoch Säurenebel ferngehalten werden sollten. Gemäß Figur 2 ist beispielsweise der Heißleiter zweckmäßig unterhalb eines Entgasungsstopfens 6 mit Durchführungen für die Anschlußdrähte angebracht.
- 15 Die Anschlußdrähte führen zu einem - nicht gezeigten - Laderegler. Besonders günstig lassen sich erfindungsgemäße NTC-Leiter auch in Gassammelleitungen, an welche viele im Batterieverbund stehende Akkumulatorenzellen häufig angeschlossen sind, anordnen.
- 20 Die Kombination von Rekombination und Temperaturanzeige in einem kleinen Bauteil hat den Vorteil, daß sie sehr kostengünstig zu fertigen ist und vor allem daß dieses Bauteil in seinem Einsatz sehr platzsparend ist. Von gleicher Bedeutung ist die Tatsache, daß aufgrund der geringen Wärmekapazität und der kleinen Wärmeübergangswiderstände zwischen Rekombinationselement und
- 25 temperaturempfindlichen Bauelement die Ansprechzeiten sehr kurz sind.

30

35

Reg.-Nr. HvP 111-DT

28.03.1984

TAP-Dr.Ns/sd

VARTA Batterie Aktiengesellschaft  
3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Anzeige des Volladezustandes eines elektrischen Akkumulators, insbesondere Bleiakkumulators, durch Erfassen der Temperatur eines Rekombinationskatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem temperaturempfindlichen elektronischen Bauelement besteht, dessen Oberfläche zumindest teilweise mit Katalysatormaterial versehen und den Akkumulatorgasen ausgesetzt ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektronische Bauelement ein temperaturempfindlicher Widerstand ist.
3. Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die katalysatorhaltige Schicht mit einer weiteren, antimonadsorbierenden Schicht abgedeckt ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die antimonadsorbierende Schicht aus Aktivkohle besteht.



Fig. 1

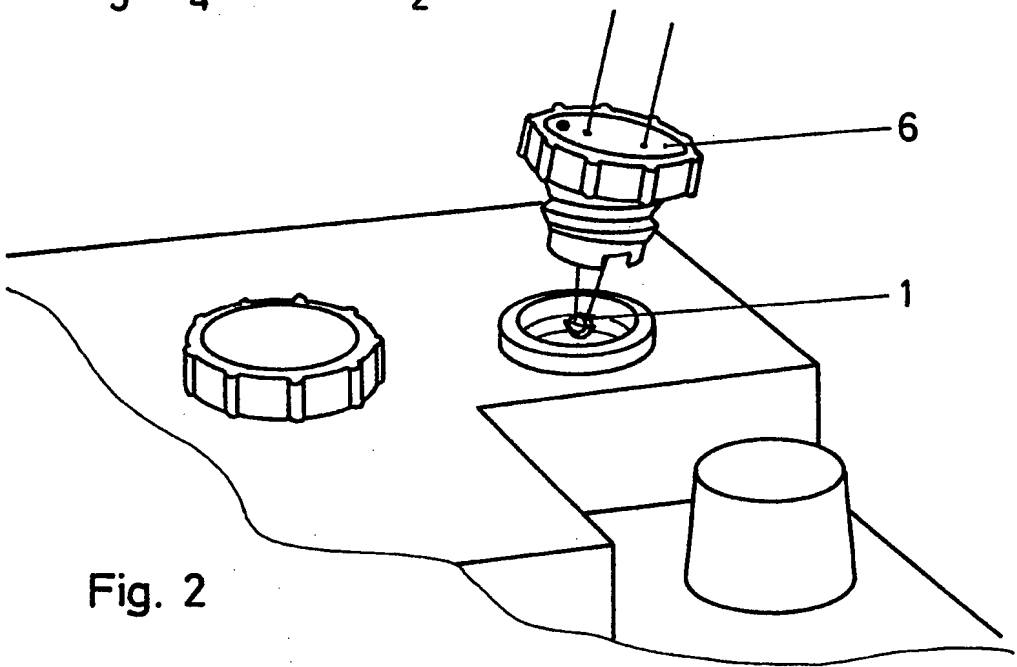
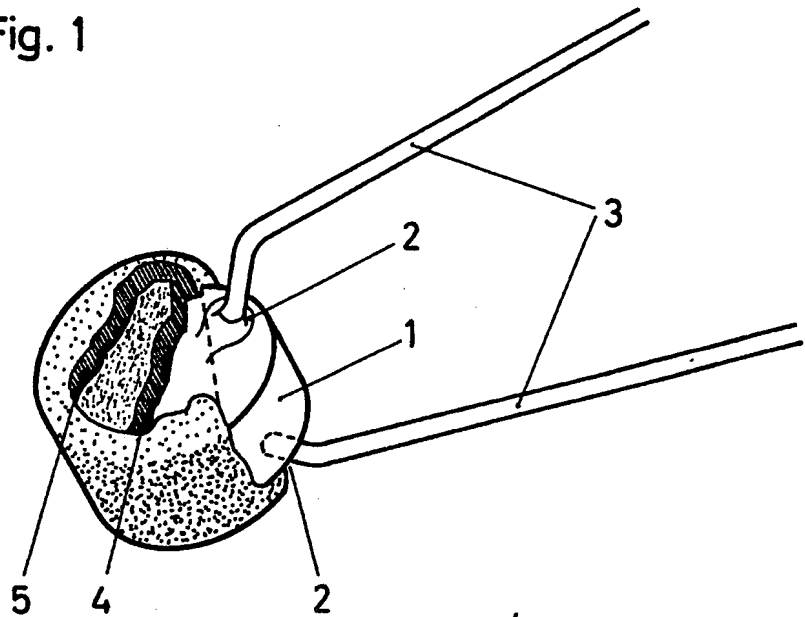


Fig. 2



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0161398  
Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85101819.2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	DE - A1 - 2 725 661 (VARTA) * Fig., Pos. 10; Seite 6 *	1,2	G 01 R 31/36 H 01 M 10/52
	--		
Y	DE - A1 - 3 018 305 (DAITO) * Seite 4, Zeilen 17,18 *	1,2	
	--		
A	US - A - 3 102 220 (HARMER) * Spalte 1, Zeilen 29-35, 45 *	1	
	--		
A	GB - A - 2 042 242 (HOPPECKE) * Zusammenfassung *	1	
	--		
D,A	DE - A1 - 2 638 899 (HOPPECKE) * Anspruch 4 *	1	
	----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			G 01 R 31/00 H 10 M 10/00
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 28-06-1985	Prüfer KUNZE
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			